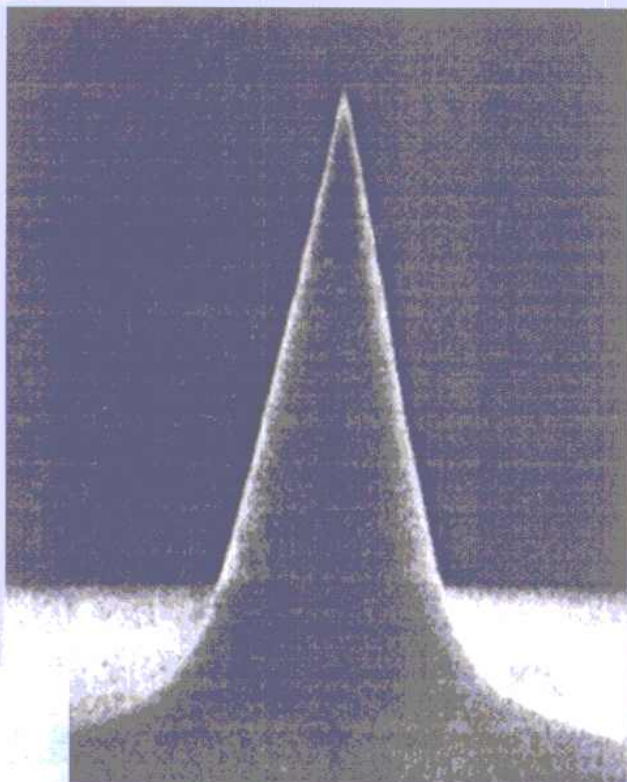




应用物理学丛书

近场光学显微镜及其应用



张树霖 著

科学出版社

11142

Z34

应用物理学丛书

近场光学显微镜 及其应用

张树霖 著

科学出版社

2000

内 容 简 介

十几年前发明的近场光学显微镜(scanning near-field optical microscope, SNOM 或 Near-field scanning optical microscope, NSOM),标志着传统光学显微镜分辨率的衍射极限已被突破,使人类在今后可以用光学方法在小于亚微米的尺度上观察和研究物体的外观形貌和内在性质,为科学、技术和生产的发展提供了新的手段和知识,也极大地推动了近场光学的发展。

本书采取与传统光学显微镜对比的方法,从多个角度论述了近场光学显微镜的物理基础和工作原理。具体描述了各种用途的近场光学显微镜以及由它衍生的光学仪器,介绍了截止 2000 年初近场光学显微镜的许多重要的应用。此外,围绕近场光学显微镜,对有关的近场光学理论也作了扼要的阐述。

本书可供具有大学以上文化水平的学生、教师、科技工作者和有关领导人员阅读。

图书在版编目(CIP)数据

近场光学显微镜及其应用/张树霖著.-北京:科学出版社, 2000.10

(应用物理学丛书/吴自勤,杨国桢主编)

ISBN 7-03-008328-8

I. 近… II. 张… III. 光学显微镜. 近场-基本知识
IV. TH742.9

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 03909 号

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号
邮政编码:100717

科地五印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2000 年 10 月 第 一 版 开本:850×1168 1/32

2000 年 10 月 第一次印刷 印张:8.5/8

印数:1—1 800 字数:218 000

定价:22.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)

前 言

1984年,被发明者叫作“光学听诊器”的原型近场光学显微镜的诞生,标志着人类第一次突破了光学显微镜分辨率的衍射极限。自1992年用单模光纤做成光学探针以及利用切变力进行探针针尖至样品表面间距离测控后,近场光学显微镜(或称扫描近场光学显微镜—scanning near-field optical microscope, SNOM和近场扫描光学显微镜—near-field scanning optical microscope, NSOM)开始被作为一种新的重要光学仪器用于观察和研究亚波长物体的外观形貌和内在性质;此后的短短几年内,在纳米和介观尺度上,近场光学显微镜的应用为物理、化学、生物、医学、地质和信息产业等的研究和生产提供了许多新的知识,也极大地推动了近场光学的发展。自近场光学显微镜开始实际应用以后,了解和应用这种新仪器很快成为我国许多科技工作者的要求。本书就是为满足这种要求所作努力的结果。

正确和全面地认识近场光学显微镜的原理是使用和发展它们的基础;对近场光学显微镜尤其如此,因为它是建立在与传统光学显微镜十分不同的新的原理基础上的。而了解近场光学显微镜在各方面的应用情况,将有助于我们借鉴他人经验和拓展应用范围。因此本书在从仪器角度具体介绍近场光学显微镜(第三章)的同时,将用第一、第二和第五等三章内的主要篇幅,从多个角度重点阐述近场光学显微镜的物理基础和工作原理,而用全书将近1/3的篇幅(第四章)集中介绍迄今为止的尽可能新的近场光学显微镜的应用。在书的最后,附了一个详细的中、英文索引,以便读者可以像工具书那样利用本书。

作者从1993年起,因工作需要而对近场光学显微镜及其应用产生了浓厚兴趣,并从1994年底起先后在北京大学、中国科

第一章 近场光学显微镜的发展简史

§ 1.1 提高显微镜分辨率的历史概貌

从光学显微镜诞生后至今的 500 年间,人类为提高显微镜的分辨率进行了不懈的努力。图 1-1-1 绘出了显微镜空间分辨率提高的历史^[1]。我们可以从图中看到,从 1800 年以后的近二百年中光学显微镜的分辨率已没有数量级上的改进;事实上,自 300 年前发明复合透镜从而使显微镜分辨率有大的提高后,光学显微镜的分辨率就基本上固定了。究其原因是因为显微镜存在一个由衍射效应引起的“不可逾越”的分辨率极限。从图 1-1-1,我们还可以看到,在发明近场光学显微镜前,显微镜分辨率有惊人改进的都不是光学显微镜,而是用电子和离子作信息载体的显微镜,如扫描电子显微镜、扫描隧道显微镜和场离子显微镜。这些不用光波(即光子)作信息载体的显微镜,存在一些根本性的弱点。首先,对观察样品限制较多,例如样品必须是导体,不能是非导体和溶液等;其次,对样品环境也有严格要求,如有的要求高真空等;最后,它们对观察的对象都会或多或少造成损害。而光学显微镜对样品限制极少,它可以是非导体和液体,可以有生命的也可以是无生命的,可以是透明的也可以是不透明甚至发光的,不仅可以观察处于静态的样品还可以观察动态情况下的样品。至于样品环境,更无特殊要求,可以是常温大气压,也可以是非常温和非常压的环境。观察对物体不造成损伤则更是光学显微镜的一大优点。因此,在非光学显微镜的分辨率已达到原子级(0.1nm)的水平时,提高光学显微镜的分辨率仍有重大的意义。

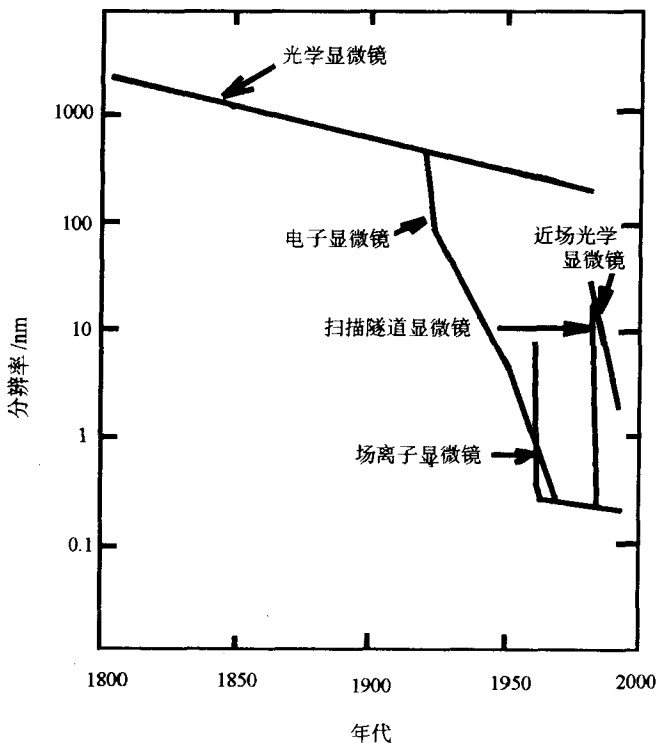


图 1-1-1 显微镜分辨率提高历史的示意图

§ 1.2 突破分辨极限的光学显微镜的构想

一百多年前,人们已经认识到,由于光的衍射效应,显微镜的分辨极限只有光波波长 λ 的 $2/5$ 。也就是说,根据传统的显微镜工作原理,不可能制造出分辨率突破 $0.2\mu\text{m}$ 的光学显微镜。1928年,英国的申奇(E. H. Synge)先生经与大科学家爱因斯坦多次书信往来并在他的大力鼓励下,用题目“A Suggested Method for Extending Microscopic Resolution into the Ultra - Microscopic Region(把显微镜分辨率扩展到超显微区的建议)”,在《Phil. Mag.》杂志的1928年第6

卷 356~362 页,发表了一个新型显微镜的构想^[2],并认为该新型显微镜的分辨极限可达到 $0.01\mu\text{m}$ 甚至更好。图 1-2-1 就是申奇文章头两页的复制件。

显然,这是一个突破分辨率衍射极限的新型光学显微镜的大胆构想。我们已把申奇在文章中对新型显微镜的构造加以具体描绘,示于图 1-2-2。

申奇在文中同时建议了把小孔平板放在生物切片之下[如图 1-2-2 (a)所示],以及生物切片和显微镜物镜之间[如图 1-2-2 (b)所示]的方案。图 1-2-2 (a)所示显微镜的构造和操作要点可归纳如下:

(1)在不透明的平板或薄膜上,制备出近似为 10nm 的小孔,放在距离一个平整度达几纳米的生物样品切片正下方几个纳米的地方;

(2)入射光通过上述平板小孔照明样品,透过样品的光被显微镜聚焦到光电池上;

(3)保持入射光强度不变,通过以 10nm 的步距在两个方向上移动样品的方法,使入射光点沿样品平面网格状扫描样品。由于样品各点的透过率不同,各点在光电池上将产生的光电流也不同,结果,便可获得样品被扫描部分因明暗对比不同而形成的图像。

特别值得指出的是,申奇在文章中还专门指出新型显微镜在技术上的关键问题是:小孔和生物切片表面要尽可能彼此靠近。此外,申奇在同一篇文章中也指出了实现以上构想的几个明显的技术困难:

(1)光源必须非常强;

(2)要求在垂直切片方向上,切片和小孔板之间的距离至少能做到纳米级的微小调节,在沿切片平面方向,实现 10nm 量级的移动;

(3)制备出大小为 10nm 量级的小孔。

在同一论文中,申奇还提到,他只要有钱,以上技术困难都能解决。客观地说,当时在技术上并不具备解决上述困难的条件,因

XXXVIII. *A Suggested Method for extending Microscopic Resolution into the Ultra-Microscopic Region.* By E. H. SYNGE*.

IT is generally accepted as an axiom of microscopy that the only way to extend resolving-power lies in the employment of light of smaller wave-lengths. Practical difficulties, however, rapidly accumulate as light of increasingly small wave-length is brought into service, and probably little hope is entertained of arriving at a resolution much beyond $\cdot 1 \mu$, with, perhaps, $\cdot 05 \mu$ as an extreme limit.

Yet a method offers itself which lies a little outside the beaten track of microscopic work and raises various technical problems of a new kind, but which makes the attainment of a resolution of $\cdot 01 \mu$, and even beyond, dependent upon a technical accomplishment which does not seem impracticable at present. The idea of the method is exceedingly simple, and it has been suggested to me by a distinguished physicist that it would be of advantage to give it publicity, even though I was unable to develop it in more than an abstract way.

* Communicated by the Author.

I propose, therefore, to give a sketch of the method in principle, and will add something regarding the technical difficulties which seem to await the experimenter. Here, too, I only propose to deal with the principles involved in the various difficulties, and it must, of course, lie with the practical experimenter to say whether the suggestions I can offer really contain the solutions of the difficulties.

We shall suppose that a stained biological section, embedded in an ordinary medium, such as Canadian balsam, is attached to a microscope slide in the usual way, but not protected by any cover-glass. The exposed surface of this section is ground so that, over a small area, its divergence from a true plane does not anywhere exceed a fraction of 10^{-6} cm. The preparation of such a surface on the section is one of the technical difficulties which will be considered later.

We shall suppose, also, that a minute aperture, whose diameter is approximately 10^{-6} cm., has been constructed in an opaque plate or film and that this is illuminated intensely from below, and is placed immediately beneath the exposed side of the biological section, so that the distance of the minute hole from the section is a fraction of 10^{-6} cm. The light from the hole, after passing through the section, is focussed through a microscope upon a photo-electric cell, whose current measures the light transmitted. The section is moved in its plane with increments of motion of 10^{-6} cm., so as to plot out an area, the intensity of the light-source being kept constant. The different opacities of the various elementary portions of the section, which pass in succession across the hole, produce correspondingly different currents in the cell. These are amplified and determine the intensity of another light-source, which builds up a picture of the section, as in telephotography, upon a moving photographic plate, the motion of the photographic plate being synchronized with that of the section. One would most simply plot out a square area of the section, with a side of, say, μ in length, by passing up and down in successive strips 10^{-6} cm. wide.

If it proved more convenient, the relative positions of the section and the plate containing the hole might be reversed, and the latter placed between the section and the objective of the microscope; but, in any case, it is essential that the hole and the exposed surface of the section should be as close to one another as possible. In the arrangement first described the section is, of course, beneath the glass slide to which it is attached.

图 1-2-1 申奇(E. H. Synge)1928年在 *Phil. Mag.* 杂志上发表的关于新型光学显微镜构想的论文的复印件

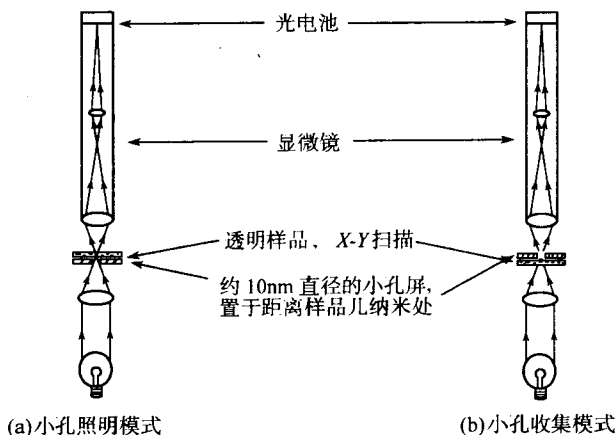


图 1-2-2 申奇的新型光学显微镜构想的示意图

而人类历史上第一个突破分辨极限的新型显微镜的构想当时并未实现,他的文章也被人所遗忘,直到近场光学显微镜发明七年后的1990年才被重新提起^[3,4]。申奇在论文中并没有给出新型光学显微镜的工作原理,因而可以说他的新型光学显微镜在当时是纯属推测性的构想,但是,今天人们惊讶地发现,申奇的论文实际上已相当完整地提出了当今近场光学显微镜的制作要点和技术关键。

§ 1.3 光学显微镜突破分辨极限的几个里程碑

在申奇的新型显微镜构想提出以后的几十年间,主要是二次世界大战后,不断有关于提高了光学显微镜分辨率的报道。下面介绍其中一些具有里程碑意义的报道。

1950年,R. J. Moon 通过扫描一个针孔得到了物体的显微图象,他认为用此方法可以得到比常规显微镜更高的放大倍数^[5]。1956年 J. A. O'Keefe 也建议了一个近场扫描显微镜,但是他较为客观地说,实现他的设想是遥远的将来的事^[6]。

60年代,激光器的发明解决了申奇指出的制造新型光学显微

镜需要有强光源的困难,但其它困难并未解决,因此,实际的近场光学显微镜在当时还是没条件实现。但工作在微波区域的近场显微镜,却由 E. A. Ash 和 G. Nichols 先研制成功了^[7]。他们的成功得益于微波的波长比可见光的波长长,因为对长波长的电磁波,申奇指出的一些技术困难较易克服,例如在微波条件下,小孔和小孔至样品间距离的尺度只要控制在毫米量级,实际上就达到了申奇显微镜构想中关于几何尺度的要求。图 1-3-1 是他们用微波近场显微镜扫描线宽为 1.0,0.75 和 0.5mm 金属光栅的记录图。该记录证明他们的装置确实使分辨率超过了 $2/5$ 波长的衍射分辨率。因此,Ash 和 Nichols 在人类历史上第一个实际制造成了突破分辨率衍射极限的显微镜。

80 年代初,扫描隧道显微镜的发明表明^[8],申奇提出的第二

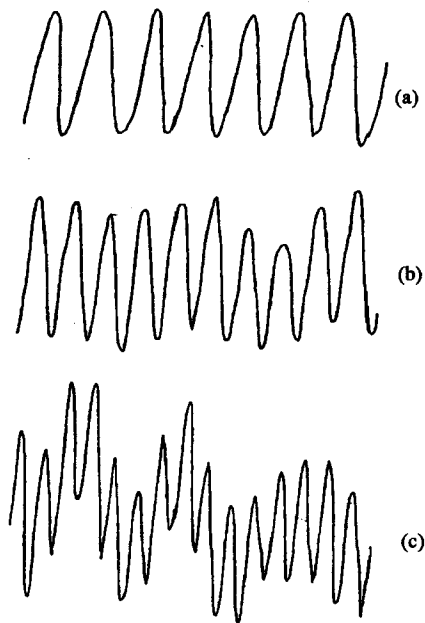


图 1-3-1 由 Ash 和 Nichols 发明的微波(波长 3cm)近场显微镜记录的金属光栅的线扫描图。光栅线宽依次为 1.0(a),0.75(b)和 0.5(c)mm

个困难,即探针在样品表面以上几个纳米距离上进行纳米步距的扫描技术已成熟。因此,扫描隧道显微镜发明两年后,即1984年,发明扫描隧道显微镜的IBM苏黎世研究实验室的D. W. Pohl等,在设法解决了申奇提出的第三个技术困难,用在实心石英棍端面制备出纳米透光小孔后,就研制成了被他们自己叫作“光学听器”的扫描近场光学显微镜(scanning near-field optical microscope, SNOM)^[9]。它的分辨极限达到了 $1/20$ 波长,首次实现了可见光波段由衍射效应导致的显微镜分辨极限的突破(见图1-3-2)。由于至今的突破分辨率衍射极限的光学显微镜必须用扫描技术,扫描近场光学显微镜(SNOM)或近场扫描光学显微镜(NSOM)的中文名词,在本书中就简略地统一采用“近场光学显微镜”,省去了“扫描”一词。



图1-3-2 用第一个扫描近场光学显微镜所作的、证明在可见光波段分辨率突破衍射极限的扫描记录^[9]。样品是玻璃基底上的半透明金属Cr条

1989年R. C. Reddick等人研制成了另一类突破分辨率衍射极限的光学显微镜——光子扫描隧道显微镜(photon scanning tunneling microscope, PSTM)^[10,11]。用光子扫描隧道显微镜观察到的一个线间距为 $1.17\mu\text{m}$ 的全息光栅像示于图1-3-3。为了对比,用

扫描隧道显微镜和扫描电子显微镜(SEM)观察的同一样品的像也示于图 1-3-3。

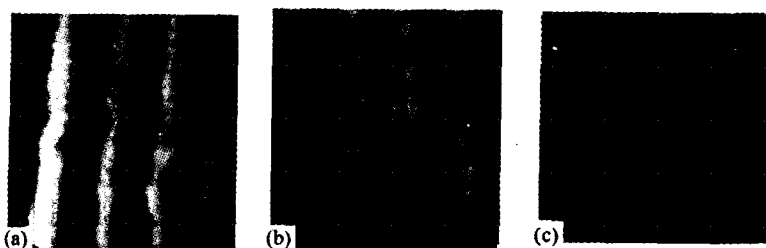


图 1-3-3 条纹间距为 $1.17\mu\text{m}$ 的全息光栅的像^[10]
(a)光子扫描隧道显微镜, (b)扫描隧道显微镜, (c)扫描电子显微镜

§ 1.4 实用化近场光学显微镜的实现

Pohl 等人发明的扫描近场光学显微镜,在探针的性能以及探针至样品表面的距离监控方面都存在本质性的缺陷,因此很难推广和应用。为此人们继续进行了改进。

1986年美国康奈尔大学的 A. Harootianian 等人用玻璃中空微导管探针代替实心石英棍探头就是改进探针性能的一个重要进展^[12]。他们用玻璃毛细管作导波管,把毛细管一头拉制成针状作探头,得到了比图 1-3-2 好得多的结果(见图 1-4-1),其分辨率达到了 150nm 。

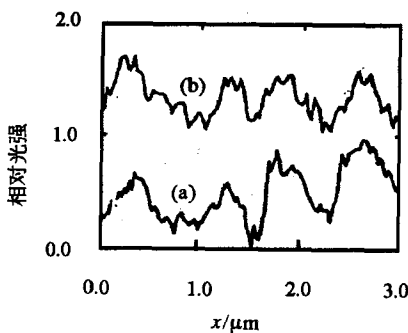


图 1-4-1 中空微导管近场光学显微镜对光栅的光强扫描记录^[12]

1991年,贝尔实验室的 E. Betzig 等人对近场扫描光学显微镜的改进工作发表以后^[13~16],情况更有了根本转变。E. Betzig 等人的第一个重大技术改

进是他们用单模光纤代替玻璃毛细管,研制成了一种新的探针^[13]。他们的第二个重大技术改进是,采用激光探测针尖和样品间的切变力变化,并利用该切变力变化进行反馈控制的方法,方便地解决了监测和控制针尖至样品表面之间距离至纳米量级的问题^[14]。

Betzig 等人所作的上述两个技术改进,为近场光学显微镜走向实用化扫清了道路,美国的 TopoMetrix 公司很快地在 1993 年 10 月便推出了商品名叫“Aurora”的近场光学显微镜^[17],观察到了直径为 18nm 的棒状烟草病毒的像(图 1-4-2)。

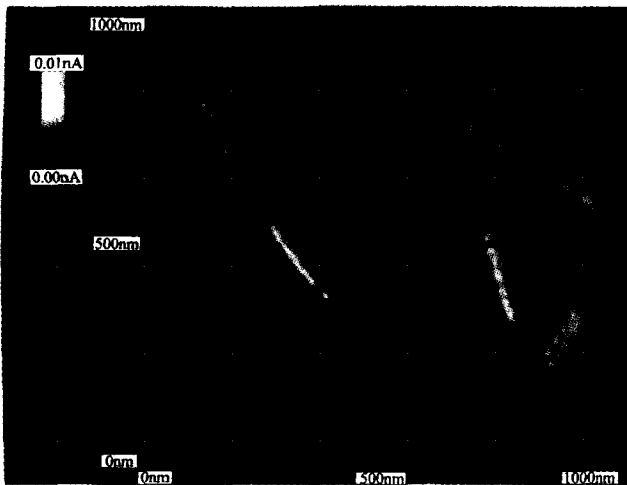


图 1-4-2 直径为 18nm 的棒状烟草病毒的近场像^[17]

近场光学显微镜的改进工作仍在继续。这些改进主要集中在设计制造探针和探针与样品间距离的测控等二个问题^[18~22]。另外,为使近场光学显微镜可以应用于成像以外的领域,人们也不断地进行了多方面的探索^[19]。

§ 1.5 关于本书的内容与安排

从以上叙述中,我们已初步看到近场光学显微镜的结构和

技术与传统光学显微镜有很大不同;这是由于近场光学显微镜与传统光学显微镜采用了完全不同的工作原理的缘故。但是,几乎所有提出突破分辨极限的光学显微镜的构想和报告实验结果的论文中,都没有具体涉及新装置的工作原理。但是对于与近场光学显微镜有关的实验工作者,尤其是要求对它进行研制改进和拓展应用的人,了解和弄清近场光学显微镜的工作原理是十分必要的,因此,在下一章我们将在介绍近场特点的基础上阐明近场光学显微镜的基本原理,并在此原理基础上指出突破显微镜分辨极限的关键所在。第三章将从仪器角度介绍一下近场光学显微镜。近场光学显微镜在基础科学、高新技术和工业生产中的现实和潜在应用前景,是近场光学显微镜引起广泛关注的根本原因,因此描述它的应用是本书的一个重点。我们把它放在第四章。其中已经付诸实际应用的近场光谱学是应用中最具活力的一个分支,在第四章将作较详细的介绍。最后,在第五章中将简要地介绍一下新近发展起来的与近场光学显微镜有关的一些近场光的理论问题。最近,作者发现国外已有近场光学显微镜和近场光学的专著出版,有兴趣的读者可参考阅读^[23,24]。

参 考 文 献

- [1] R. Pool, *Science*, **247**(1990)634
- [2] E. H. Synge, *Phil. Mag.*, **6**(1928)356
- [3] D. McMullan, *Proceedings RMS*, **25**(1990)127
- [4] D. Pohl, U. Durig, and P. Gueret, *Phys. Today*, January 1995, 74
- [5] R. J. Moon, *Science*, **112**(1950)389
- [6] J. A. O'Keefe, *J. Opt. Soc. Am.*, **46**(1956)359
- [7] E. A. Ash and G. Nichols, *Nature*, **237**(1972)510
- [8] G. Binnig and H. Rohrer, *Helv. Phys. Acta.*, **55**(1982)726
- [9] D. W. Pohl, W. Donk and M. Lanz, *Appl. Phys. Lett.*, **44**(1984)651
- [10] R. C. Reddick, R. J. Warmack and T. L. Ferrell, *Phys. Rev.*, **B39**(1989)767
- [11] D. Courjon, K. Sarageddine and M. Spazer, *Optic. Commun.*, **71**(1989)23
- [12] A. Haroutian, E. Betzig, M. Isaacson, and A. Lewis, *Appl. Phys. Lett.*, **49**(1986)674
- [13] E. Betzig and J. Trauman, T. D. Harris, T. S. Winer, and R. L. Kostelak, *Science*, **251**

(1991)1648

- [14] E. Betzig and R. J. Chichester, *Science*, **262**(1992)1422
- [15] E. Betzig, P. L. Finn and J. S. Weiner, *Appl. Phys. Lett.*, **60**(1992)2484
- [16] R. Toledo-Crow, P. C. Yang, Y. Chen and M. Vaez-Iravani, *Appl. Phys. Lett.*, **60**
(1992)2957
- [17] G. J. Collins, *Laser Focus World*, Nov. 1995, 104
- [18] K. Lieberman, S. Harush, A. Lewis and R. Kopelman, *Science*, **247**(1990)R59
- [19] G. Kolb, K. Karrai and G. Abstreiter, *Appl. Phys. Lett.*, **65**(1994)3090
- [20] F. Zenhausern, M. P. Ooyle and H. Wickramasinghet, *Appl. Phys. Lett.*, **65**(1994)1623
- [21] C. Mihakea, W. Scholz, S. Werne, S. Menster, E. Oesterschulze and R. Kassing, *Appl. Phys. Lett.*, **68**(1996)3531
- [22] K. Karrai and R. D. Grober, *Appl. Phys. Lett.*, **66**(1995)1842
- [23] M. A. Paesler and P.J. Moyer, *Near-Field Optics*, John Wiley & Sons, Inc., 1996
- [24] M. Ohtsu (Ed.), *Near-Field Nano/Atom Optics and Technology*, Springer, 1998

第二章 近场光学显微镜的基本原理

§ 2.1 显微镜的分辨本领与瑞利判据 ——衍射效应及其对分辨本领的限制

2.1.1 分辨本领

分辨本领又称分辨率,指仪器分辨两个物点的本领。对仪器可分辨的最临近两个物点间的距离或角度称为该仪器的分辨极限;仪器能分辨两个物点间的距离或角度越小,则分辨本领越大^[1,2]。

2.1.2 衍射效应与瑞利判据

由于衍射效应,如图 2-1-1(a)所示,远处一物点通过成像系统,如透镜,所成的像总实际上是个衍射光斑(也叫艾里斑)。该衍射光斑如图 2-1-1(b)所示,是由许多亮暗相间的条纹构成的。于是,分辨相邻两物点的问题就归结为两个物点在象平面上所形成的衍射光斑的分辨问题。这是一个受多种因素影响的问题,例如不同人的眼睛的分辨本领就是不同的,因此需要人为的规定一个判断标准。1879年,瑞利在讨论光谱仪的分辨本领时,提出了一个人为的关于分辨极限的判断标准。该标准说,当来自相邻两物点的光的强度相等时,如一个物点的衍射光斑的主极大与另一个物点的衍射光斑第一极小恰好重合,便认为这两个物点的像刚好能被分辨开。图 2-1-1(c)标出了图 2-1-1(b)的衍射光斑的主极大和第一极小的位置。图 2-1-1(d)是两个物点像刚好被分辨开的情形。该判断标准为后人广泛接受,并称其为瑞利判据;以后在有的文献中甚至就把瑞利判据作为“分辨极限”的同义词使用。